Methanhydrazomethan.

Einwirkung von Rhodanessigsäure auf Phenylhydrazin.

(Phenylamidopyrithiazon.)

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

am 1. August 1895

VON

Ernst Klamt

aus Saarau (Schlesien).

OPPONENTEN:

Herr Cand. chem. Victor Fritz.
- Cand. chem. George J. Busse.
- Cand. chem. George Loth.

BERLIN.

BUCHDRUCKEREI VON GUSTAV SCHADE (OTTO FRANCKE).

LINIENSTRASSE 158.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0209

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Erster Teil.

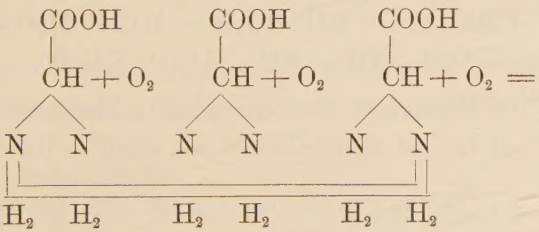
„Methanhydrazomethan.“

Einleitung.

Im Jahre 1889 wurde von Th. Curtius das Hydrazin, N_2H_4, entdeckt, ein Körper, welcher dem Ammoniak in seinen Eigenschaften sehr nahe steht. Curtius erhielt dasselbe durch Zersetzung der Triazoessigsäure beim Erhitzen mit Wasser oder Mineralsäuren nach der empirischen Gleichung:

$$C_3H_3(N_6)(COOH)_3 + 6H_2O = 3C_2H_2O_4 + \underbrace{3N_2H_4}_{\text{Hydrazin.}}$$

Noch besser wird nach Curtius der Vorgang durch folgendes Schema veranschaulicht:



$$3 \begin{vmatrix} COOH \\ \\ COOH \end{vmatrix} + 3\,H_2N - NH_2.$$

Er erhielt hierbei jedoch nicht das freie Hydrazin, das nach den neuesten Forschungen von Lobry de Broyn eine niedrigsiedende Flüssigkeit ist, sondern das Hydrat desselben, $N_2H_4 . H_2O$, eine Flüssigkeit, welche bei 118,5° siedet. Die Derivate dieser erst vor 6 Jahren aufgefundenen Verbindung waren jedoch schon längst durch E. Fischer und seine Schüler bekannt geworden. Man gewinnt dieselben durch Reduktion entweder der Diazoverbindungen oder der Nitrosamine vermittelst Zinkstaub und Essigsäure. Erstere Bildungsweise beschränkt sich auf die aromatische Reihe. So gewann Fischer das Phenylhydrazin[1]) durch Reduktion des diazobenzolschwefligsauren Kalis,

$$C_6H_5 - N = N . SO_3K,$$

zu phenylhydrazinschwefligsaurem Kali,

$$C_6H_5 . NH - NH . SO_3K,$$

welches dann durch Erhitzen mit Salzsäure in salzsaures Phenylhydrazin und Kaliumbisulfat gespalten wird nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . NH - NH . SO_3K + HCl + H_2O = C_6H_5 . NH - NH_2, HCl + KHSO_4.$$

Die Reduktion der Nitrosamine hingegen liefert sowohl in der aliphatischen als auch in der aroma-

[1]) Annalen 190, 67.

tischen Gruppe sekundäre Basen und führte in der Fettreihe zur Entdeckung der interessanten primären Hydrazine. Auf diese Weise erhielt Fischer[1]) in der aromatischen Reihe das Methylphenylhydrazin und die sekundären Hydrazine der Fettreihe. Das erstere gewann er folgendermassen. Ein Gemenge von 25 Procent Mono- und 75 Procent Di-Methylanilin behandelte er in saurer Lösung mit salpetriger Säure. Hierbei geben tertiäre Basen Verbindungen, welche dem Nitrosodimethylanilin entsprechen. Dieselben bleiben in Lösung, während das aus den sekundären Basen entstehende Nitrosamin als Öl abgeschieden und mit Äther extrahiert wird. Bei der Reduktion liefert es Methylphenylhydrazin nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N - NO + 2\,H_2 = H_2O + \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N - NH_2.$$

Die sekundären fetten Hydrazine[2]) erhält man aus den sekundären Aminen, indem man sie vermittelst salpetriger Säure in die entsprechenden Nitrosamine überführt und diese reduciert. So gewinnt man Diäthylhydrazin aus dem Diäthylnitrosamin nach folgender Gleichung:

$$(C_2H_5)_2N - NO + 2\,H_2 = (C_2H_5)_2N - NH_2 + H_2O.$$

Bei der Darstellung der primären Hydrazine der aliphatischen Reihe konnte man jedoch nicht

---

[1]) Annalen 190, 150.

[2]) Annalen 199, 308 und 319. Berichte 13, 2171.

wie in der aromatischen Gruppe von den primären Aminen ausgehen, da letztere durch salpetrige Säure in den entsprechenden Alkohol, Stickstoff und Wasser zerfallen. Man half sich daher auf andere Weise.

E. Fischer bediente sich z. B. für das Äthylhydrazin[1]) des Diäthylharnstoffs,

$$CO<\begin{matrix}NH.C_2H_5\\NH.C_2H_5\end{matrix}$$

als Ausgangsmaterial. Dieser wird durch salpetrige Säure glatt übergeführt in seine Nitrosoverbindung von der Formel:

$$CO<\begin{matrix}NH.C_2H_5\\N.C_2H_5\\|\\NO\end{matrix}.$$

Durch Reduktion entsteht aus dieser das Diäthylsemicarbazid,

$$CO<\begin{matrix}NH.C_2H_5\\N.C_2H_5\\|\\NH_2\end{matrix},$$

welches durch Kochen mit concentrierter Salzsäure in Äthylhydrazin, Äthylamin und Kohlensäure zerfällt.

$$CO<\begin{matrix}NH.C_2H_5\\N.C_2H_5\\|\\NH_2\end{matrix}+H_2O=CO_2+NH_2.C_2H_5$$

$$+C_2H_5.NH-NH_2.$$

---

[1]) Annalen 199, 281—308.

Um zum Methylhydrazin zu gelangen, verfuhr v. Brüning[1]) ganz ebenso, nur ging er vom Monomethylharnstoff aus.

Die Methode der Reduktion von Nitrosaminen zu sekundären Hydrazinen führt jedoch immer nur zu asymmetrischen Verbindungen, das heisst solchen, in denen beide Alkyle bei demselben Stickstoffatom an Stelle der beiden Wasserstoffatome getreten sind. Den Versuch, zu symmetrischen Substitutionsprodukten des Hydrazins von der Formel R.HN—NH.R zu gelangen, machte Th. Curtius[2]) zuerst in der aromatischen Reihe. Es gelang ihm, das Benzalazin,

$$\begin{matrix} N = CH \,.\, C_6H_5 \\ | \\ N = CH \,.\, C_6H_5 \end{matrix},$$

mit Natriumamalgam zum symmetrischen Dibenzylhydrazin,

$$\begin{matrix} HN - CH_2 \,.\, C_6H_5 \\ | \\ HN - CH_2 \,.\, C_6H_5 \end{matrix},$$

zu reducieren. Jedoch blieben Versuche, die G. Pulvermacher[3]) in der aliphatischen Reihe anstellte, um das Formalazin, $C_2H_4N_2$, zum symmetrischen Dimethylhydrazin, $CH_3.NH—NH.CH_3$, zu reducieren, erfolglos.

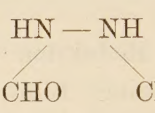
---

[1]) Annalen 253, 7.

[2]) Journal für prakt. Chemie 39, 47.

[3]) Ber. 26, 2360.

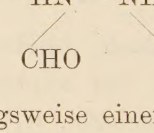
Daher schlug C. D. Harries[1]) einen anderen Weg ein. Er ging vom Diformylhydrazin,



aus, führte dieses in seine Bleiverbindung über und behandelte dieselbe mit Jodäthyl. Durch Abspaltung der Formylgruppen erhielt er das symmetrische Diäthylhydrazin (Äthanhydrazoäthan). Ich behandelte die Bleiverbindung des Diformylhydrazins mit Jodmethyl und erhielt so das symmetrische Dimethylhydrazin (Methanhydrazomethan).

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial verwandte ich ebenso wie C. Harries das symmetrische Diformylhydrazin,



dessen Darstellungsweise einer privaten Mitteilung von Herrn Prof. Curtius entnommen wurde. Da derselbe jedoch hierüber noch nichts veröffentlicht hat, so halte ich es für unerlässlich, die Methode der Bereitung kurz anzugeben.

---

[1]) Ber. 27, 2276.

100 g käufliches Hydrazinsulfat, $N_2H_4.H_2SO_4$, wurden mit Wasser überdeckt und unter starker Kühlung eine concentrierte wässrige Lösung von gepulvertem Kaliumhydrat (2 Moleküle) zugesetzt. — Der Gehalt des käuflichen Produktes muss jedesmal vorher durch Titration genau ermittelt werden. — Das ausgeschiedene Kaliumsulfat wird auf Coliertuch abgesaugt und sofort die im Filtrat enthaltene wässrige Lösung von Hydrazinhydrat, wieder unter sehr guter Kühlung, mit Ameisensäure vom specifischen Gewicht 1,06 bis zur stark sauren Reaktion versetzt, auf dem Wasserbade im Kolben einige Zeit erwärmt und die Lösung des Diformylhydrazins eingedampft. Beim Erkalten der concentrierten Lösung, der etwas wasserfreie Ameisensäure zugesetzt wurde, krystallisiert das Diformylhydrazin in reichlicher Menge. Dasselbe wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und aus heissem 80procentigen Alkohol umkrystallisiert. (Eventuell noch beigemischtes Kaliumsulfat bleibt dabei ungelöst.) Die Ausbeute betrug 28 g, wozu noch 4 g kommen, welche aus der Mutterlauge gewonnen wurden, so dass ich aus 100 g Hydrazinsulfat im ganzen 32 g Diformylhydrazin erhielt, was ungefähr 50 Procent der Theorie entspricht. Die Gesamtausbeuten bei den einzelnen Operationen schwankten zwischen 24 bis 35 g. Das Produkt hatte den Schmelzpunkt 156° und krystallisiert in schönen weissen Prismen. Seine Natriumverbindungen sind seiner Zeit von

C. D. Harries[1]) untersucht und beschrieben worden. Zur Controle wurde auch das ausgeschiedene Kaliumsulfat getrocknet und gewogen.

Bleisalz des Diformylhydrazins.

50 g Diformylhydrazin werden in 300 cc Wasser gelöst und die Lösung soweit abgekühlt, dass keine Krystallisation eintritt. Hierzu giebt man in kleinen Portionen eine stark gekühlte Lösung von 26 g Natrium (2 Moleküle) in 300 cc 80procentigen Alkohol. Die Flüssigkeit färbt sich dabei rötlich.

Zu derselben fügt man unter Kühlung durch eine Kältemischung neutrale Bleiacetatlösung im Überschuss, bis eine abfiltrierte Probe mit derselben Lösung keinen Niederschlag mehr giebt. Das so erhaltene weisse Bleisalz wird vermittelst eines Ballonfilters von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, dann mit Alkohol und schliesslich mit Äther gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute des scharf getrockneten Präparates entspricht annähernd der theoretisch von der Formel

$$\mathrm{CHO-\underset{\diagdown}{N}-\underset{\diagup}{N}-CHO}$$

$$\mathrm{Pb}$$

geforderten Menge.

---

[1]) Ber. 27, 2276.

Ich verwandte nicht wie C. D. Harries[1]) basische Bleiacetatlösung zur Fällung, sondern neutrale, da sich herausstellte, dass beide Fällungsmittel Salze derselben Zusammensetzung liefern.

Analyse des bei 105° getrockneten Salzes:

0,7422 g Substanz ergaben bei 759 mm Druck und 14° C. 54,0 cc N.

0,3550 g Substanz gaben 0,2507 g Pb.

	Berechnet für $PbC_2H_2N_2O_2$:	Gefunden:
N	9,55 %	8,55 %
Pb	70,64 %	70,45 %.

Das auf diese Weise gewonnene Salz zeigt auch dieselben Eigenschaften wie dasjenige, welches C. Harries verwandte. Es ist weiss, amorph, unlöslich in heissem Wasser und reduciert beim Erwärmen stark Fehlingsche Lösung.

Methanhydrazomethan.

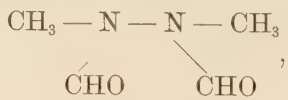
$CH_3.HN—NH.CH_3$.

Das Bleisalz, bei 105° bis zur Constanz getrocknet, fein zerrieben und gesiebt, wird mit dem gleichen Gewicht an getrocknetem groben Seesand und etwas Magnesiumoxyd (2 g auf 30 g Bleisalz) gut gemischt und je 60 g dieser Mischung mit einem sehr grossen Überschuss von Jodmethyl

[1]) Ber. 27, 2276.

(80 g) im Einschlussrohr 24 Stunden lang auf 120° erhitzt. Das Jodmethyl giesst man auf die Mischung und lässt es eindringen, ohne umzuschütteln. Um die Temperatur constant zu erhalten, wurden die Schiessröhren im Ölbad unter Anwendung eines Thermoregulators erhitzt.

Aus den Röhren entweicht beim Öffnen ein brennbares Gasgemisch unter hohem Druck. Der Inhalt derselben war bei richtigem Verlauf der Reaktion intensiv gelb und stellenweise grünlich gefärbt. Die Masse wurde nun gepulvert und einige Zeit auf Fliesspapier ausgebreitet liegen gelassen, um durch Verdunsten das unveränderte Jodmethyl zu entfernen. Durch Ausäthern kann daraus ein braunes Öl isoliert werden, welches wahrscheinlich Diformylmethanhydrazomethan,



ist. Dasselbe destilliert selbst im Vakuum nicht unzersetzt, weshalb es auch nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden konnte.

Daher wurde dieser Körper nicht weiter untersucht, sondern die Reaktionsmasse direkt mit mehreren Litern Wasser ausgekocht und das Filtrat bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Dies geschah der Flüchtigkeit der Diformylverbindungen wegen im Vakuum. Der zurückbleibende Syrup wurde behufs Abspaltung der Formylgruppen mit con-

centrierter Kalilauge emulgiert, eine genügende Menge gepulvertes Ätzkali eingetragen und destilliert. Das Destillat ist eine wässrige Lösung des Methanhydrazomethan, aus welcher man durch Entwässerung mit Stangenkali die Base erhält. Dieselbe wird abgehebert und für sich destilliert. Das so erhaltene Rohprodukt siedet nach mehrmaligem Trocknen über Baryumoxyd zwischen 50—60°, raucht stark an der Luft, besitzt einen widerwärtigen Amingeruch und ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Es reduciert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte, zieht begierig Wasser an und zeigt fast dieselben Eigenschaften, die von Brüning[1]) am Methylhydrazin beobachtete. Die Analyse dieser Rohbase gab jedoch noch keine befriedigenden Resultate trotz mehrmaligem Trocknen und Destillieren derselben über Baryumoxyd. Die von C. D. Harries[2]) bei der Äthylierung beobachtete Anwesenheit von Monoalkylhydrazin und anderer, hochsiedender Produkte war bei der Methylierung nicht zu bemerken.

Dass aber die vorliegende Base wirklich Methanhydrazomethan ist, wurde durch seine Salze erwiesen.

---

[1]) Annalen 253, 9.

[2]) Ber. 27, 2276.

Methanhydrazomethansulfat.

$(CH_3 . NH)_2$, H_2SO_4.

Die Base (2 g) wurde unter guter Kühlung mit der für 1 Molekül berechneten Menge 40 procentiger Schwefelsäure versetzt. Nachdem ein gleiches Volumen absoluten Alkohols zugefügt worden war, krystallisierte das Sulfat in schönen weissen Tafeln, die an der Luft schnell zerfliessen. Dasselbe wurde mit Alkohol gewaschen und kann auch daraus umkrystallisiert werden. Sein Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 90°.

Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz: 0,1476 g des Salzes gaben 0,21706 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $(CH_3 . NH)_2$, H_2SO_4:	Gefunden:
S	20,25 %	20,19 %.

Methanhydrazomethanchlorhydrat.

$(CH_3 . NH)_2$, $2HCl$.

Dasselbe wurde aus dem Methanhydrazomethan durch Zusatz der berechneten Menge rauchender Salzsäure gewonnen und ebenso wie das Sulfat gereinigt. Es krystallisiert in schönen weissen, ebenfalls an der Luft zerfliesslichen Blättchen.

Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz: 0,2458 g des Salzes ergaben 0,52913 g $AgCl$.

	Berechnet für $(CH_3 . NH)_2$, $2HCl$:	Gefunden:
Cl	53,38 %	53,25 %.

Auf dieselbe Weise wurde auch durch alkoholische Pikrinsäurelösung ein pikrinsaures Salz, dann ein Chloroplatinat dargestellt. Ferner wurde nach der Baumann-Schottenschen Methode mittelst verdünnten Alkalis und Benzoylchlorid ein in Alkali unlöslicher Benzoylkörper und vermittelst Phenylsenföl ein schön krystallisierendes Thiosemicarbazid erhalten.

Leider konnte die interessante Base und ihre schönen Derivate nicht weiter untersucht werden, da es mir nicht gelang, genügende Ausbeuten zu bekommen. Deshalb musste der ziemlich bedeutenden Kosten des Materials wegen die Untersuchung bis auf weiteres aufgegeben werden.

Zweiter Teil.

„Einwirkung von Rhodanessigsäure auf Phenylhydrazin."

(Phenylamidopyrithiazon.)

Jäger[1]) hat durch Einwirkung von Anilin, Chloressigsäure und Rhodankalium einen Körper erhalten, den er für die Phenylcarbodiimidothioglycolsäure ansprach.

P. Claësson[2]) zeigte später, dass dieselbe Reaktion sich vollzieht, wenn man in eine ätherische Lösung von Rhodanessigsäure Anilin einträgt. Dem auf diese Weise erhaltenen Produkte gab er folgende Constitution:

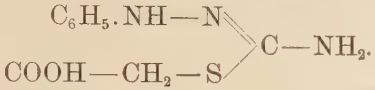
$$\begin{array}{l} C_6H_5.N{=}C{-}NH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ COOH{-}CH_2{-}S. \end{array}$$

Ebenso leicht wirkt auch Phenylhydrazin auf Rhodanessigsäure in ätherischer Lösung ein, und man gewinnt den analog constituierten Körper,

[1]) Journal f. prakt. Chemie (II) 17, 1.

[2]) Ber. 14, 731.

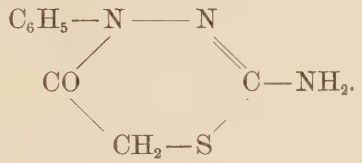
die Anilimidocarbaminthioglycolsäure:



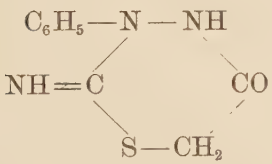
Aus derselben lässt sich durch Überschmelzen eine um die Elemente des Wassers ärmere Verbindung darstellen.

Dieselbe Substanz entsteht leichter durch Kochen von Phenylhydrazin mit einer alkoholischen Lösung von Rhodanessigsäureäthylester, da derselbe bequemer als die Rhodanessigsäure zugänglich ist. Für die Constitution dieses Anhydroproduktes sind mehrere Möglichkeiten zu erwägen:

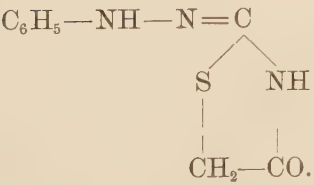
I.



II.



III.



In der ersten hier gegebenen Formel hat sich die Rhodanessigsäure symmetrisch an das Phenyl-

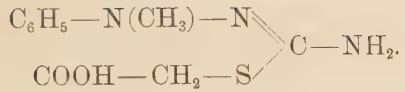
hydrazin angelagert, und die Anhydrisierung ist mit der β-Imidogruppe erfolgt.

Nach Formel II. hat sich die Reaktion umgekehrt vollzogen, d. h. die Rhodanessigsäure hat sich zuerst an die Imidogruppe des Phenylhydrazins angelagert, und die Anhydridbildung ist mit der Amidogruppe desselben erfolgt.

Nach Formel III. ist ein fünfgliedriger Atomcomplex entstanden durch Eingreifen des Carboxyls nach der anderen Seite hin in die Carbamidogruppe der Säure.

Den am meisten charakteristischen Unterschied zeigt Formel I. von den übrigen darin, dass sie eine Amido- und keine Imidogruppe besitzt, welche letztere bei Formel II. und III. vorhanden sind. Die Amidogruppe des Anhydroproduktes ist leicht durch salpetrige Säure nachzuweisen. Durch dieselbe wird der ringförmige Körper diazotiert, nicht aber nebenbei nitrosiert.

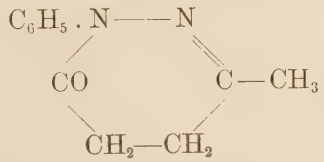
Zudem glaube ich den Beweis dafür, dass sich die Rhodanessigsäure an die Amido- und nicht an die Imidogruppe des Phenylhydrazins angelagert hat, auch noch insofern erbracht zu haben, als ich ein in der Imidogruppe substituiertes Phenylhydrazin, Methylphenylhydrazin, in eine ätherische Lösung von Rhodanessigsäure eintrug und auf diese Weise leicht die analoge Methylanilimidocarbaminthioglycolsäure erhielt:



Dieselbe lässt sich aber nicht durch Schmelzen in ein Anhydroprodukt umwandeln, noch konnte durch Einwirkung von Rhodanessigsäureäthylester auf Methylphenylhydrazin ein solches dargestellt werden.

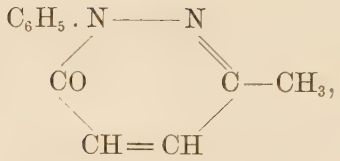
Durch die angeführten Thatsachen halte ich die Formel I. für erwiesen.

Ein Analogon für diesen sechsgliedrigen Atomcomplex giebt es bis jetzt nicht. Den Körper



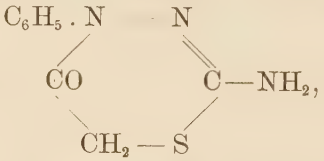
erhielt E. Fischer und F. Ach[1]) bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Lävulinsäure. Es ist dies das Anhydrid der Phenylhydrazonlävulinsäure. Dasselbe enthält eine ringförmige Atomgruppe, die um ein Kohlenstoffatom reicher ist als die Pyrazole. Deshalb hat F. Ach für einen Kern, der aus 2 Stickstoffatomen und 4 Kohlenstoffatomen besteht, den Namen „Pyridazin“ vorgeschlagen. Durch Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen entsteht daraus ein Körper von der Constitution:

[1]) Annalen 253, 44.



denselben nennt er „Phenylmethylpyridazon“.

Der Atomcomplex, welchen ich durch Einwirkung von Rhodanessigsäureäthylester auf Phenylhydrazin erhielt, ist ganz ähnlich constituiert. Er hat nur an Stelle der einen Methenylgruppe ein Schwefelatom als selbständiges Glied des Ringes und an Stelle der Methylgruppe die Amidogruppe:



daher schlage ich vor, denselben mit dem Namen:

„Phenylamidopyrithiazon“

zu belegen.

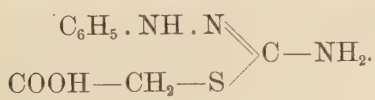
Experimenteller Teil.

Die zu den folgenden Versuchen verwendete Rhodanessigsäure, $CH_2<\begin{matrix}S\,.\,CN\\COOH\end{matrix}$, wurde nach der Claëssonschen[1]) Vorschrift dargestellt. Demzufolge wurden 100 g Monochloressigsäure (1 Molekül) in

[1]) Ber. 10, 1347.

derselben Gewichtsmenge Wasser gelöst, mit Natriumbicarbonat neutralisiert und hierzu die für 1 Molekül berechnete Menge (102 g) festen Rhodankaliums allmählich eingetragen. Die zu einem dicken Brei erstarrte Masse wird nach einiger Zeit von der Mutterlauge befreit und mit siedendem Alkohol ausgezogen. Die so erhaltene Lösung des Natriumsalzes versetzt man nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuss und extrahiert die freigewordene Rhodanessigsäure mit Äther. Die ätherische Lösung wurde als solche direkt zu den Versuchen verwandt.

Anilimidocarbaminthioglycolsäure.



Der Gehalt der nach der Claëssonschen Vorschrift dargestellten ätherischen Lösung an Rhodanessigsäure ist schwankend. Ich nahm an, dass derselbe circa 50 Procent von der angewendeten Chloressigsäure beträgt, und trug deshalb in die aus 100 g Chloressigsäure bereitete ätherische Lösung 70 g Phenylhydrazin ein, ungefähr das Anderthalbfache der berechneten Menge. Nach kurzer Zeit krystallisierte aus der eiskalt gehaltenen Flüssigkeit eine reichliche Menge eines Körpers aus in schönen weissen Blättchen. Derselbe wurde mit kaltem absoluten Alkohol gewaschen und aus

siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltene Säure schmilzt bei 149°.

Analyse:

0,2078 g Substanz gaben bei 763 mm Druck und 19° C. 33,6 cc N.

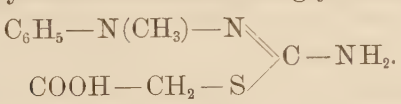
0,2639 g Substanz gaben 0,4615 g CO_2 und 0,1231 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{11}O_2N_3S$:	Gefunden:
C	48,00 %	47,69 %
H	4,89 %	5,18 %
N	18,66 %	18,66 %.

1 Teil der Anilimidocarbaminthioglycolsäure löst sich in 100 Teilen Wasser von 100°, ebenso in 5 Volumen siedenden Alkohols. In Äther, Benzol und Ligroïn ist sie vollkommen unlöslich. Sie fällt in alkalischer Lösung beim Kochen Metallsalze als Sulfide und löst sich leicht in kalter, concentrierter Schwefelsäure, Salpetersäure und Eisessig. Aus der schwefelsauren Lösung fällt sie durch Verdünnen mit Wasser unverändert aus. Sogar beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ist eine Zersetzung kaum wahrnehmbar. Basische Eigenschaften scheint also dieser Körper fast gar nicht mehr zu besitzen. Besonders aber ist diese Beständigkeit ein Beweis dafür, dass keine blosse additionelle Verbindung, kein blosses Salz vorliegt, sondern eine rein molekulare. Die Alkalisalze sind

leicht löslich. Das Silbersalz ist schwerer löslich und fällt aus der wässrigen Lösung der Säure durch Silbernitrat in weissen Flocken aus. Beim Erwärmen mit concentrierter Kalilauge tritt augenscheinlich Zersetzung ein, denn es macht sich der Geruch nach Phenylhydrazin bemerkbar. Versuche, aus dem Körper durch salpetrige Säure ein charakterisiertes Nitrosoprodukt zu erhalten, verliefen resultatlos.

Methylanilimidocarbaminthioglycolsäure.



Fügt man zu einer 50procentigen ätherischen Lösung von Rhodanessigsäure die anderthalbfache Menge Methylphenylhydrazin, so krystallisiert aus der stark abgekühlten Flüssigkeit nach einiger Zeit ein schöner weisser Körper aus. Das hierzu verwendete Methylphenylhydrazin reinigte ich mir nach der von E. Fischer[1]) angegebenen Methode vermittelst 40procentiger Schwefelsäure.

Analyse:

0,1860 g Substanz gaben bei 759 mm Druck und 14° C. 27,7 cc N.

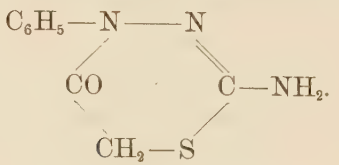
0,1791 g Substanz gaben 0,3296 g CO_2 und 0,0879 g H_2O.

[1]) Annalen 190, 152.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}N_3O_2S$:	Gefunden:
C	50,20 %	50,19 %
H	5,44 %	5,45 %
N	17,57 %	17,47 %.

Die Verbindung ist in 2—3 Volumen siedenden Alkohols und in ebensoviel Volumen Wassers von 100° löslich, in Äther, Benzol und Ligroïn nicht löslich, hat den constanten Schmelzpunkt 146° und besitzt fast dieselben Eigenschaften wie die aus Rhodanessigsäure und dem nicht alkylierten Phenylhydrazin gewonnene Säure. Die Salze dieses methylierten Körpers sind noch löslicher, besonders die Alkalisalze. Auch hier tritt beim Erhitzen mit concentrierter Kalilauge Spaltung ein.

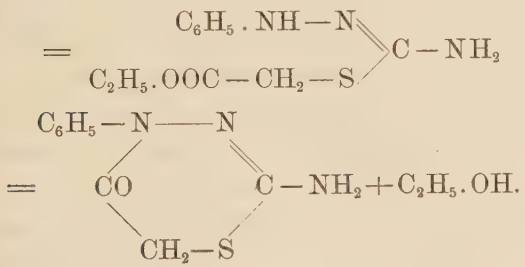
Phenylamidopyrithiazon.



Wird die Anilimidocarbaminthioglycolsäure im Schwefelsäurebade 5° über ihren Schmelzpunkt erhitzt und ungefähr eine Stunde auf dieser Temperatur erhalten, so tritt Wasserabspaltung ein, welche man an dem Auftreten kleiner Wassertröpfchen an den Gefässwänden beobachten kann. Das Reaktionsprodukt wird mit siedendem Alkohol

ausgezogen. Aus dieser Lösung krystallisiert beim Erkalten ein schöner weisser Körper vom Schmelzpunkt 176°.

Bequemer gelingt die Darstellung desselben Körpers als auf dem angegebenen Wege durch Kochen von Rhodanessigsäureäthylester mit Phenylhydrazin. Diese Reaktion verläuft wahrscheinlich in der Weise, dass sich der Ester ebenfalls wie die Rhodanessigsäure symmetrisch an das Phenylhydrazin anlagert, vorübergehend den Äthylester der erst beschriebenen Säure bildend. Dabei liefert er aber sofort unter Alkoholabspaltung das nämliche Anhydrid nach folgender Gleichung:



Der Rhodanessigsäureäthylester wird nach der Heintzschen Vorschrift[1]) folgendermassen bereitet. 100 g Monochloressigsäureäthylester wurden mit der berechneten Menge (79 g) Rhodankalium und dem gleichen Volumen absoluten Alkohols 12 Stunden unter Rückfluss gekocht. Der Alkohol wird

[1]) Annalen 136, 223.

dann abdestillirt und der Rückstand mit Äther extrahiert. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl wird im Vakuum destilliert. Bei 10 mm Druck geht der Ester fast farblos zwischen 115° und 125° über, während der polymere Rhodanuressigester zurückbleibt.

50 g des auf die eben beschriebene Art dargestellten Rhodanessigsäureäthylesters wurden mit der für 1 Molekül berechneten Menge (37 g) Phenylhydrazin und dem halben Volumen der gesamten Flüssigkeitsmenge an absolutem Alkohol 6—7 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dabei färbt sich die erst hellgelbe Lösung tiefdunkelbraunrot, ohne dass sich jedoch ein Körper abscheidet. Nach 24 Stunden bemerkt man kleine Mengen eines gelbgefärbten festen Produktes in der Flüssigkeit. Durch Einstellen derselben in eine Kältemischung wird die Krystallisation befördert. Die auf der Saugpumpe mit kaltem Alkohol gewaschene Masse wird mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und bildet in diesem Zustande schöne farblose Säulen vom Schmelzpunkt 176°.

Die Ausbeute beträgt nicht ganz 50 Procent der Theorie. Es scheinen dabei noch Nebenreaktionen stattzufinden.

Analyse:

0,1398 g Substanz gaben bei 764 mm Druck und 12° C. 23,6 cc N.

0,1350 g ergaben bei 759 mm Druck und 18° C. 23,6 cc N.

0,2566 g gaben 0,5009 g CO_2 und 0,1077 g H_2O.

0,2025 g gaben 0,3892 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.

0,2865 g gaben 0,3216 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_9H_9N_3OS$:	Gefunden: I.	II.
C	52,17 %	53,23 %	52,39 %
H	4,35 %	4,66 %	4,54 %
N	20,29 %	20,15 %	20,17 %
S	15,46 %	—	15,29 %.

Die ersten Analysenzahlen entstammen dem einmal umkrystallisierten Körper, die zweiten einer anderen Portion, welche drei Mal umkrystallisiert wurde. Die Krystalle sind in 18 Volumen siedenden Alkohols löslich. In 100 g Wasser von 100° lösen sich 0,43 g des Phenylamidopyrithiazons, doch ist die Bestimmung nicht genau, da beim Eindampfen der Lösung Zersetzung beobachtet wurde. Auch Amylalkohol ist ein gutes Lösungsmittel für den Körper, während er von Äther, Benzol und Ligroïn nicht aufgenommen wird.

Verhalten gegen Säuren.

Das Phenylamidopyrithiazon wird von concentrierter Schwefelsäure mit schöner blauer Farbe aufgenommen, welche beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet.

Das Chlorhydrat bildet sich, wenn man die Substanz in Salzsäure — 1 Volum rauchender Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,29 zu 2 Volumen Wasser — heiss löst. Beim Erkalten scheiden sich schöne, concentrisch gruppierte Nadeln ab, die mit kaltem absoluten Alkohol und mit Äther gewaschen wurden. Dieselben zeigen den Schmelzpunkt 190° und sind in 10 Volumen heissen Wassers löslich. Ihre Löslichkeit in Alkohol ist bei weitem grösser.

Analyse:

0,1655 g gaben bei 17° C. und 759 mm Druck 25 cc N.

0,2283 g gaben 0,3751 g CO_2 und 0,0901 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_9N_3OS$, HCl:	Gefunden:
C	44,35 %	44,80 %
H	4,11 %	4,38 %
N	17,24 %	17,50 %.

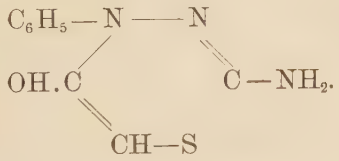
Mit rauchender Salzsäure im Einschlussrohr auf 180—200° erhitzt, zersetzt sich der Körper nur unvollkommen. Dagegen tritt Spaltung ein, wenn gasförmige Salzsäure in die alkoholische Lösung längere Zeit eingeleitet wird. Unter den Spaltungsprodukten findet sich salzsaures Phenylhydrazin vor.

Brom, in Eisessig gelöst, fällt einen schönen violetten Farbstoff, der jedoch so unbeständig ist, dass er nicht einmal ohne Zersetzung abgesaugt

werden kann. Ähnliche Produkte erhält man bei vorsichtiger Behandlung mit Salpetersäure; beim Erwärmen damit tritt sogleich Verkohlung ein.

Verhalten gegen Alkalien.

Das Phenylamidopyrithiazon hat jedoch nicht nur basische, sondern auch saure Eigenschaften, da es sich in 20procentiger Kalilauge bei gelindem Erwärmen leicht unter Rotfärbung auflöst. Aus dieser Lösung krystallisiert beim Abkühlen ein schöner violetter Farbstoff in langen, perlmutterglänzenden Prismen. Diese Krystalle sind aber nichts anderes als das Kalisalz des Thiazons, da durch Neutralisation seiner wässrigen Lösung mit Essigsäure die Farbe sofort verschwindet und der ursprüngliche Körper wiedererhalten wird, wie sich durch Schmelzpunkt und Eigenschaften leicht feststellen liess. Bei dieser Salzbildung reagiert wahrscheinlich das Phenylamidopyrithiazon in der tautomeren Form:



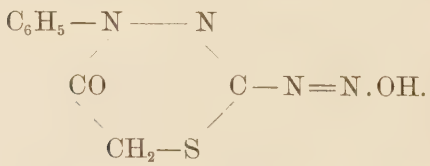
Bei stärkerem Erhitzen mit concentrierter Kalilauge verschwindet nach und nach die rote Farbe der Lösung, und es tritt vollkommener Zerfall des Moleküls ein.

Verhalten gegen andere Reagentien.

Das Phenylamidopyrithiazon fällt ebenso wie die Anilimidocarbaminthioglycolsäure in alkalischer Lösung beim Kochen Metallsalze als Sulfide. Durch Einwirkung von Jodmethyl, Essigsäureanhydrid, Benzaldehyd, Benzoylchlorid entstehen gefärbte Syrupe, ohne dass es gelungen wäre, dieselben zur Krystallisation zu bringen.

Hantzsch[1]) hat aus dem Amidothiazol durch Abspaltung der Amidogruppe vermittelst salpetriger Säure das Thiazol erhalten. Die Möglichkeit, die Amidogruppe abzutrennen, lag auch hier vor. Hantzsch giebt an, dass als Zwischenprodukt eine Diazoverbindung entstände, die er jedoch bis jetzt nicht isolieren konnte. Hier gelang es, den Diazokörper wohl zu gewinnen, nicht aber die Diazogruppe zu eliminieren.

Phenyldiazopyrithiazon.



Je 2 g Phenylamidopyrithiazon wurden in 50 cc 5procentiger Salzsäure durch gelindes Erwärmen gelöst und zu der wieder erkalteten Lösung unter

[1]) Ber. 21, 2582.

guter Kühlung die für 1 Molekül berechnete Menge (0,66 g) Natriumnitrit in wenig Wasser hinzugegeben. Dabei fällt sofort ein hellgelber krystallinischer Körper aus, der rasch abgesaugt und im Vakuum getrocknet wurde. Dieser Körper färbt sich an der Luft bald violett, schwärzt sich beim Erhitzen auf 75° und schmilzt unter Zersetzung und starkem Aufblähen gegen 130°. In kaltem Alkohol ist er leicht mit violetter Farbe löslich, in Äther unlöslich. Von Benzol wird er beim gelinden Erwärmen in geringer Menge aufgenommen und fällt aus dieser Lösung durch Ligroïn in braunen Flocken aus. Trotzdem gelang es nicht, den Körper in ganz analysenreinem Zustande zu erhalten. Ausserdem entwickelt er beim Trocknen im Vakuumexsikkator ständig geringe Mengen salpetriger Säure, woraus es sich auch erklärt, dass die Stickstoffzahlen zu niedrig gefunden wurden. Mit Phenol und Schwefelsäure zeigt er nicht die Liebermannsche Nitrosoreaktion. Es liegt eine freie Diazoverbindung vor, da dieselbe kein Chlor enthält.

Analyse
der im Vakuum getrockneten Substanz:

0,1666 g gaben bei 762 mm Druck und 16° C. 32,0 cc N.

0,1531 g gaben bei 763 mm Druck und 15° C. 30,0 cc N.

0,2304 g gaben 0,3872 g CO_2 und 0,0771 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_8N_4O_2S$:	Gefunden: I.	II.
C	45,76 %	—	45,83 %
H	3,39 %	—	3,71 %
N	23,73 %	22,45 %	22,64 %.

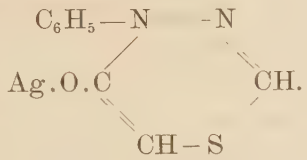
Versuche, die Amidogruppe abzuspalten.

Um die Amidogruppe aus dem Atomcomplex zu eliminieren, verfuhr ich nach der Vorschrift von Hantzsch. Derselbe löst den Körper, dessen Amidogruppe abgespalten werden soll, in 70 % Schwefelsäure, behandelt mit salpetriger Säure und trägt hierauf die Lösung in siedenden absoluten Alkohol ein. Nachdem er dann den Alkohol auf dem Wasserbade verdampft hat, erhält er durch fraktionierte Destillation den Körper ohne Amidogruppe.

Diese Methode musste jedoch etwas modificiert werden, da das Phenylamidopyrithiazon bereits saure Eigenschaften besitzt, welche durch eine Abtrennung der Amidogruppe natürlich noch erhöht werden.

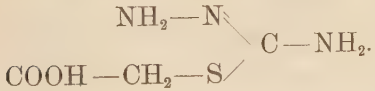
Je 2 g davon wurden in 70procentiger Schwefelsäure gelöst, in die Lösung unter guter Kühlung gasförmige salpetrige Säure bis zur Sättigung eingeleitet, und dann der Überschuss derselben durch Hindurchleiten eines Luftstroms thunlichst entfernt. Die dunkelrot gefärbte Lösung wurde in siedenden absoluten Alkohol portionsweise einge-

tragen und der Alkohol verjagt. Die Lösung, mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt und mit Soda genau neutralisiert, gab auf Zusatz von Silbernitratlösung ein organisches Silbersalz. Dasselbe wurde abgesaugt, getrocknet und analysiert. Doch stimmten die erhaltenen Zahlen nicht auf die von der Formel geforderten Werte:



Aus der methylierten Säure versuchte ich auf analoge Weise, welche das Phenylamidopyrithiazon aus der nicht alkylierten Säure ergeben hatte, durch Erhitzen derselben einige Grade über ihren Schmelzpunkt ein anhydridartiges Produkt herzustellen. Jedoch konnte aus der alkoholischen Lösung der Schmelze kein derartiger Körper isoliert werden. Es gelang auch nicht, aus den Einwirkungsprodukten von Rhodanessigsäureäthylester auf Methylphenylhydrazin eine solche Verbindung zu erhalten.

Diamidocarbimidothioglycolsäure.



Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat, N_2H_4, H_2O, auf Rhodanessigsäure in ätherischer Lösung

gelangt man zum nichtphenylierten Condensationsprodukt. Die Menge des zugegebenen Hydrazinhydrates betrug auch hier etwas mehr als die berechnete. Auf Zusatz von etwas Alkohol krystallisierte in starker Kältemischung sofort ein schöner weisser Körper in prachtvollen langen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 92° liegt. Die Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich, während sie von Alkohol und Äther nicht aufgenommen werden. Der so erhaltene Körper hat sehr ähnliche Eigenschaften wie die aromatische Verbindung. Er zerfällt sehr leicht in die Komponenten, indem bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur wässrigen Lösung der Substanz Hydrazinsulfat ausgeschieden wird. Von concentrierter Schwefelsäure wird er leicht aufgenommen, doch fällt auf Zusatz von Wasser Hydrazinsulfat aus. Ebenso tritt mit verdünnter Kalilauge sofort Lösung ein.

Analyse der im Vakuum getrockneten, nicht umkrystallisierten Substanz:

0,1316 g gaben bei 760 mm Druck und 18° C. 35,0 cc N.

0,2276 g gaben 0,2007 g CO_2 und 0,1016 g H_2O.

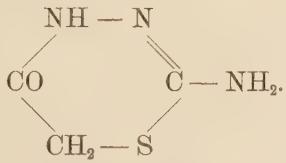
	Berechnet für $C_3H_7N_3O_2S$:	Gefunden:
C	24,16 %	24,03 %
H	4,70 %	4,95 %
N	28,18 %	28,07 %.

Lässt man die Mischung der ätherischen Rhodanessigsäurelösung mit dem Hydrazinhydrat bei

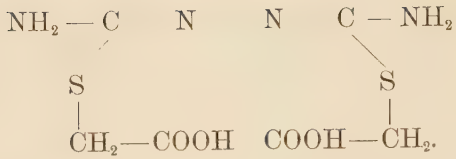
gewöhnlicher Temperatur einige Tage stehen, so scheidet sich sehr allmählich ein hochschmelzender Körper in kleinen, weissen Krystallen ab, der wegen ungenügender Ausbeute nicht weiter untersucht wurde.

Ein Versuch, die nicht phenylierte Säure durch Überschmelzen in ihr Anhydrid überzuführen, ergab kein befriedigendes Resultat, da dasselbe beim Erhitzen des trockenen Körpers 5° über seinen Schmelzpunkt bereits weitere Zersetzungen erfuhr. Dagegen resultieren beim Umkrystallisieren der Säure aus Wasser und längerem Kochen dieser Lösung nach dem Erkalten schöne, weisse Säulen vom Schmelzpunkt 277°.

Für das entstandene Produkt giebt es zwei Möglichkeiten der Constitution. Einmal kann eine Anhydridbildung analog wie beim phenylierten Körper vor sich gegangen sein. Dann müsste ein Gebilde folgender Constitution vorliegen:



Oder es sind 2 Moleküle der nicht phenylierten Säure symmetrisch zusammengetreten, dann wäre das Produkt wie folgt constituiert:



Der zweite Körper enthielte theoretisch 21,05 Procent Stickstoff, während der erste einen weit höheren Stickstoffgehalt, 32,06 Procent, aufzuweisen hat. Die von den erhaltenen Krystallen gemachten Analysen ergaben Werte, welche sehr annähernd auf die erste Formel, $C_3H_5N_3OS$, stimmen. Die Differenz erklärt sich daraus, dass die Substanz sich sehr schwer umkrystallisieren lässt.

Analysen:

0,0914 g gaben bei 754 mm Druck und 18° C. 23,0 cc N.

0,1164 g gaben bei 751 mm Druck und 20° C. 30,2 cc N.

0,1164 g gaben bei 751 mm Druck und 17° C. 29,8 cc N.

	Berechnet für $C_3H_5 . N_3OS$:	Gefunden: I.	II.	III.
N	32,06 %	28,82 %	29,18 %	29,34 %.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im I. chemischen Institut der Universität Berlin im Sommersemester 1894 begonnen und im Laufe des Wintersemesters 1894/95 zu Ende geführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Emil Fischer, für sein Wohlwollen und das Interesse zu danken, welches er dieser Arbeit schenkte.

Besonders aber auch ist es mir ein Herzensbedürfnis, Herrn Dr. C. Harries für die unausgesetzte Aufmerksamkeit, die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, durch welche er den Fortgang meiner Arbeit förderte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Das Verfahren der Sodafabrikation nach Solvay wird dasjenige nach Leblanc niemals ganz aus der Technik verdrängen.

II.

Die Abtrennung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fächer von der philosophischen Fakultät ist eine Notwendigkeit, der man früher oder später wird Rechnung tragen müssen.

III.

Für die Vorbildung des Chemikers ist das Reifezeugnis einer Oberrealschule im allgemeinen wünschenswerter als dasjenige eines Gymnasiums.

Vita.

Natus sum Ernestus Sigismundus Adolfus Klamt in vico Silesio qui vocatur Saarau, a. d. IX. Cal. Maj. anni h. s. LXX, patre Julio, matre Adolfine, quam a. h. s. LXXVII. praematura morte mihi ereptam valde lugeo. Duobus annis post pater Theresiam, e gente Kletschke, in matrimonium duxit.

Fidei addictus sum evangelicae.

Litterarum primordiis variorum scholis oppidorum imbutus, autumno a. h. s. LXXXX in gymnasio urbis Silesiae cui nomen est „Ratibor", extraneus testimonium maturitatis adeptus sum. Primum civibus universitatis Jenensis, deinde post duo semestria civibus universitatis Vratislaviensis adscriptus sum. Ibi cum per duo semestria studiis rerum naturalium me dedissem, civis academicus almae matris Berolinensis inscriptus sum.

Docuerunt me viri illustrissimi:

Jenae: Knorr, Winckelmann.

Vratislaviae: Ahrens, Hintze, Ladenburg, Meyer, Römer (†).

Berolini: Blasius, Dilthey, E. Fischer, Freund, C. Klein, Kundt (†), Warburg.

Exercitationibus chemicis, physicis, mineralogicis in laboratoriis interfui virorum praeclarissimorum:

Ladenburg, E. Fischer, C. Klein, Warburg.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias habeo quam maximas semperque habebo.